

# **ADHESIVE FILM FOR PROTECTING SURFACE OF SEMICONDUCTOR WAFER AND METHOD FOR PROTECTING THE SEMICONDUCTOR WAFER USING THE SAME**

**Patent number:** JP2003173994  
**Publication date:** 2003-06-20  
**Inventor:** MIYAGAWA SEISHI; FUJII YASUHISA; KATAOKA MAKOTO; SAIMOTO YOSHIHISA; HAYAKAWA SHINICHI  
**Applicant:** MITSUI CHEMICALS INC  
**Classification:**  
- **international:** C09J7/02; C09J201/00; H01L21/304; C09J7/02; C09J201/00; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/304; C09J7/02; C09J201/00  
- **european:**  
**Application number:** JP20020278390 20020925  
**Priority number(s):** JP20020278390 20020925; JP20010295454 20010927

[Report a data error here](#)

## **Abstract of JP2003173994**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an adhesive film for protecting a surface of a semiconductor wafer having excellent adhesion, damage preventing property and non-staining.

**SOLUTION:** In an adhesive film for protecting a surface of a semiconductor wafer, at least one intermediate layer and an adhesive layer are provided on one surface of a base material film. A minimum (G'min) of storage elastic modulus (G') at 50 to 100[deg.]C in the adhesive layer (B) is 0.07 to 5 MPa, storage elastic modulus at 50[deg.]C in at least one layer (C) of the intermediate layer is 0.001 MPa or more and less than 0.07 MPa, and the total thickness (tc, unit: [μm]) of the thickness (tb, unit: [μm]) of the adhesive layer (B) and the intermediate layer (C) having the storage elastic modulus satisfies a relation of the below-mentioned numerical expression (1).  $tc \geq 3tb \dots (1)$ .

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-173994

(P2003-173994A)

(43) 公開日 平成15年6月20日 (2003.6.20)

(51) Int.Cl.  
H 01 L 21/304  
C 09 J 7/02  
201/00

識別記号  
6 2 2

F I  
H 01 L 21/304  
C 09 J 7/02  
201/00

テマコード(参考)  
6 2 2 J 4 J 0 0 4  
Z 4 J 0 4 0

審査請求 有 請求項の数 6 O.L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-278390(P2002-278390)  
(22) 出願日 平成14年9月25日 (2002.9.25)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-295454(P2001-295454)  
(32) 優先日 平成13年9月27日 (2001.9.27)  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72) 発明者 宮川 賢史  
愛知県名古屋市南区丹後通2-1 三井化  
学株式会社内  
(72) 発明者 藤井 靖久  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
式会社内  
(74) 代理人 100076613  
弁理士 苗村 新一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム及びそれを用いる半導体ウエハの保護方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた密着性、破損防止性、及び非汚染性を有する半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを提供する。

【解決手段】 基材フィルムの片表面に少なくとも1層の中間層、及び粘着剤層が設けられ、粘着剤層(B)の50~100°Cにおける貯蔵弾性率(G')の最小値(G'min)が0.07~5MPaであり、中間層の少なくとも1層(C)の50°Cにおける貯蔵弾性率が0.001MPa以上、0.07MPa未満であり、且つ、粘着剤層(B)の厚み(t<sub>b</sub>、単位: μm)と前記貯蔵弾性率を有する中間層(C)の合計厚み(t<sub>c</sub>、単位: μm)が下記式(1)の関係を満たすことを特徴とする半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム。

$$t_c \geq 3 t_b \quad \dots \quad (1)$$

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材フィルムの片表面に少なくとも1層の中間層、及び粘着剤層が設けられ、粘着剤層(B)の50～100℃における貯蔵弾性率(G')の最小値(G'min)が0.07～5MPaであり、中間層の少なくとも1層(C)の50℃における貯蔵弾性率が0.001MPa以上、0.07MPa未満であり、且つ、粘着剤層(B)の厚み(t<sub>b</sub>、単位:μm)と前記貯蔵弾性率を有する中間層(C)の合計厚み(t<sub>c</sub>、単位:μm)が下記式(1)の関係を満たすことを特徴とする半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム。

$$t_c \geq 3t_b \quad \dots \quad (1)$$

【請求項2】 粘着剤層(B)の25℃における貯蔵弾性率(G'25℃)が0.1～5MPaであり、且つ貯蔵弾性率比(G'25℃/G'min)が1～3の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム。

【請求項3】 粘着剤層(B)の厚み(t<sub>b</sub>)が1～50μm、前記貯蔵弾性率を有する中間層(C)の合計厚み(t<sub>c</sub>)が10～400μm、粘着剤層(B)と中間層の総厚みが11～550μmであることを特徴とする請求項1記載の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム。

【請求項4】 基材フィルムの厚みが2～500μmであることを特徴とする請求項1記載の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム。

【請求項5】 半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムが、回路形成面にパンプ電極及び不良回路識別マークから選ばれた少なくとも1種の高さ10～200μmの突起状物(A)を有する半導体ウエハの表面保護用であり、且つ、中間層(C)の合計厚み(t<sub>c</sub>、単位:μm)と突起状物(A)の高さ(h<sub>a</sub>、単位:μm)が下記式(2)の関係を満たすことを特徴とする請求項1記載の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム。

$$t_c \geq h_a \quad \dots \quad (2)$$

【請求項6】 半導体ウエハの回路形成面に半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを貼着した後、該半導体ウエハの裏面を研削し、次いで、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを剥離する半導体ウエハの保護方法であって、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムとして、請求項1～5のいずれか1項に記載の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを用いることを特徴とする半導体ウエハの保護方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム、及びそれを用いる半導体ウエハの保護方法に関する。詳しくは、半導体集積回路の製造工程において、半導体ウエハの集積回路が組み込まれていない側の面(以下、ウエハの裏面といふ)を研削する際に、半導体ウエハの破損、汚染を防止するために、半導

体ウエハの集積回路が組み込まれた側の面(以下、ウエハの表面といふ)に粘着剤層を介して貼着される半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム、及び該粘着フィルムを用いる半導体ウエハの保護方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置は、通常、高純度シリコン単結晶等をスライスしてウエハとした後、イオン注入、エッチング等により集積回路を組み込み、さらに、集積回路が組み込まれた後のウエハの裏面をグラインディング、ラッピング、ポリッシング等の手段により機械的に研削してウエハの厚みを100～600μm程度まで薄くする裏面研削工程を経た後、ダイシングしてチップ化する方法により製造されている。ウエハの厚みが200～250μm以下になるまで薄くする場合には、機械的研削によりウエハの裏面に生じる破碎層を除去してウエハの強度を向上させるために、裏面を薬液処理する工程が裏面研削工程に引き続いて実施される場合もある。従来、これらの工程において、半導体ウエハの破損、汚染を防止するために、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムが用いられている。

【0003】具体的には、ウエハ表面に半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムをその粘着剤層を介して貼着してウエハ表面を保護した後、該ウエハの裏面を機械的に研削する。研削後、必要に応じて、引き続きウエハ裏面の薬液処理工程が実施されることがある。これらの工程が完了した後、該粘着フィルムはウエハ表面から剥離される。

【0004】このような半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムとしては、例えば、特開昭61-10242号公報にショア-D型硬度が40以下である基材シートの表面に粘着剤層を設けてなることを特徴とするウエハ加工用フィルムが開示されている。このような半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムに期待される重要な性能として、ウエハ表面の凹凸に対する密着性が挙げられる。ウエハ表面の凹凸に対する密着性は、ウエハの破損防止、研削後のウエハの面内厚みバラツキ(TTVといふ)の抑制の観点から特に重要である。実際、通常の半導体ウエハの表面には、組み込まれた集積回路デバイスや、集積回路上に形成された保護膜に起因する凹凸が存在する。裏面を研削する際の研削応力を緩和して研削中のウエハの破損を防止すると共に、裏面研削後のウエハの厚み精度を悪化させることなく研削するためには、これらの凹凸に対して半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムがよく密着して凹凸を吸収する必要がある。

【0005】従来、通常の半導体ウエハの表面には、ポリイミド等のコーティング層、酸化珪素膜、窒化珪素膜等の蒸着膜、スクライブライン等により生じた最大20μm程度の凹凸が存在する場合があった。しかし、これらの凹凸は、半導体ウエハ表面の約10%程度が凹んでいるだけであり、大部分を占める凸部の頂点は比較的平

滑である。通常、比較的平滑な凸部の面積がウエハ表面の約90%を占めている。このような凹凸を有するウエハに対しては、前記の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを用いて表面を保護することが可能であり、ウエハを破損、汚染することなく対応することができていた。

【0006】しかしながら、近年、半導体業界の技術革新に伴い、従来の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムでは対応が困難な表面形状を有するウエハが出現してきた。例えば、実装技術の進歩と、集積回路の高性能化に伴い、半導体集積回路表面が下側に配置されて基板に接続される、フリップチップ実装と呼ばれる実装方法が採用される場合が増えている。この様な実装方法等に適したチップを有するウエハとして、突起状のバンプ電極を有する半導体ウエハが生産されるようになった。バンプ電極の材質は、半田、金、銀、銅等であり、形状はボール状、円柱状、方形状等がある。バンプ電極は、ウエハの表面から突出して形成されており、その高さ（ウエハ表面とバンプ電極頂点との高低差）は、一般的には10～150μmであるが、中には200μmに達するものも存在する。また、半導体チップの生産工程の多様化に伴い、半導体ウエハの裏面を研削する前に、半導体ウエハ表面のチップを検査し、不良チップに高さが10～100μmの突起状の不良回路識別マーク（インクドットともいう）を付けてから半導体ウエハの裏面研削を行う工程が採用されつつある。

【0007】バンプ電極や不良回路識別マークのような突起物を表面に有するウエハ表面に従来の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを貼着し、保護する場合には、粘着フィルムが突起物に対して十分に追従できず、突起物による凸部に対する粘着フィルムの密着が不十分となり、突起物に対して研削時の応力が集中して研削中にウエハが破損することがあった。また、例え破損が生じなくても前記突起物の影響で、表面の突起物に対応するウエハ裏面の部位が周囲の部分と比較してより深く研削された状態になり、ディンプルと呼ばれる窪み状の凹部が発生する等して、研削後のウエハの面内厚みバラツキが悪化して、ダイシング等の次工程に影響を与えた、製品不良の原因になることがあった。場合によっては、ディンプル部が起点となってクラックが発生して、ウエハが完全に破損してしまうという重大な問題が発生することがあった。

【0008】このような問題を解決する方法として、例えば、特開平10-189504号公報には、バンプ高さ（A）が10～100μmである半導体ウエハの裏面研削方法が開示されている。該方法の要点は、粘着フィルムを構成する基材フィルムとしてショア-D型硬度40以下のものを用い、且つ、その厚み（B）、粘着剤層の厚み（C）、及び前記バンプ高さ（A）が、 $4A \leq B, 0.6A \leq C$ なる関係を満たす粘着フィルムを用いることにある。この方法は、バンプ高さが100μm程

度である半導体ウエハであっても、ウエハの破損、表面の汚染、等を発生することなしに裏面研削が実施できる優れた方法である。

【0009】しかしながら、近年、半導体集積回路の小型化・軽量化が加速の一途にあり、多ピン化とファインピッチ化が進行しつつある。ファインピッチ化が進行した結果、例えば、ウエハ表面に高さ100μm程度の半田ボールバンプ電極が設けられる場合、従来、ピッチが500μm程度が一般的であったものが、現在では300μm未満のものが主流となっている。更に、ピッチが200μm程度のものまで登場するようになっている。

【0010】ファインピッチなバンプ電極を有するウエハに対して、従来の半導体ウエハ表面保護用フィルムを用いた場合には、研削後のウエハから粘着フィルムを剥離する際に、ウエハの表面に粘着剤の一部が残り（以下、糊残りという）易く、ウエハ表面を汚染することがある。これは、表面にバンプ電極等の突起物が存在するウエハでは、粘着フィルムをウエハ表面から剥離する際に、突起物周辺の粘着剤に、突起物の存在に起因する複雑な力が働くためと考えられる。粘着フィルムを剥離した後のウエハ表面に糊残りが発生すると、集積回路の電気的不良や、パッケージング時のモールド樹脂の剥離など、半導体チップの歩留まりを悪化させる重大な問題となる。

【0011】特に、ファインピッチ化されたバンプ電極を表面に有するウエハの場合、バンプ電極とバンプ電極の間の狭い隙間に入り込んだ粘着剤がちぎれて残りやすい傾向があり、深刻な問題となっている。このようなファインピッチ化されたバンプ電極に対する糊残りの問題は、前記した特開平10-189504に開示された半導体ウエハの裏面研削方法を用いても解決できない場合がある。こうしたウエハをも問題なく研削することのできる技術の登場が強く望まれている。

【0012】また、特開2001-203255号公報には、半導体ウエハ加工時において、半導体ウエハ表面に貼り付けて半導体ウエハを保持するための粘着シートであって、基材層の片表面に弾性率が30～1000kPaであり、且つゲル分が20%以下の中間層が設けられ、該中間層の表面に粘着剤層が形成された半導体ウエハ保持保護用粘着シートが開示されている。そして、粘着剤層の弾性率については、接着性、保持性を損なわない範囲で適宜設定することができ、25℃において10～1000kPaが好ましい、と記載されている。しかし、粘着剤層の温度依存性とウエハ表面の汚染防止との関係などについては何も言及していない。

【0013】上記状況下、ウエハ表面にファインピッチ化されたバンプ電極や不良回路識別マークといった突起物を有するウエハであっても、突起物に対して十分に良く密着して、ウエハの破損やディンプルの発生を防止することができ、且つ、ウエハ表面に糊残りすること

なく使用できる半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムが求められている。

#### 【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題に鑑み、ウエハ表面にファインピッチ化された突起状物を有する、密着が困難で糊残りのし易いウエハであっても、突起状物に対する密着性に優れ、割れやディンプルの発生がなく研削可能であり、しかも粘着フィルム剥離後のウエハ表面に糊残りのない優れた非汚染性を兼ね備えた半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム、及びそれを用いる半導体ウエハの保護方法を提供することにある。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、基材フィルムの片表面に、特定の貯蔵弾性率を有する少なくとも1層の中間層、及び粘着剤層が設けられ、外層側の粘着剤層の貯蔵弾性率をより高く、内層側の中間層の少なくとも1層の貯蔵弾性率をより低く形成し、且つ、それらの厚みが特定の関係を有する半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムが、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0016】すなわち、本発明は、基材フィルムの片表面に少なくとも1層の中間層、及び粘着剤層が設けられ、粘着剤層(B)の50～100℃における貯蔵弾性率(G')の最小値(G'min)が0.07～5MPaであり、中間層の少なくとも1層(C)の50℃における貯蔵弾性率が0.001MPa以上、0.07MPa未満であり、且つ、粘着剤層(B)の厚み(t b、単位:μm)と前記貯蔵弾性率を有する中間層(C)の合計厚み(t c、単位:μm)が下記式(1)の関係を満たすことを特徴とする半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムである。t c ≥ 3 t b ··· (1)

【0017】本発明に係わる半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムの好ましい態様として、粘着剤層(B)の25℃における貯蔵弾性率(G'25℃)が0.1～5MPaであり、且つ、貯蔵弾性率比(G'25℃/G'min)が1～3の範囲にある前記半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムが挙げられる。

【0018】また、本発明の他の発明は、半導体ウエハの回路形成面に半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを貼着した後、該半導体ウエハの裏面を研削し、次いで、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを剥離する半導体ウエハの保護方法であって、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムとして、前記半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを用いることを特徴とする半導体ウエハの保護方法である。

【0019】本発明に係わる半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムの特徴は、基材フィルムの片表面に少なくとも1層の中間層が形成され、更にその外層に粘着剤層が形成されていること、最外層の粘着剤層(B)の貯蔵弾

性率が高く形成され、中間層の少なくとも1層(C)の貯蔵弾性率が低く形成されていること、及び、粘着剤層(B)の厚み(t b)と貯蔵弾性率が低く形成された中間層(C)の合計厚み(t c)とが上記式(1)の関係を満たしていることにある。

【0020】また、本発明に係わる半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムの好ましい態様における特徴は、粘着剤層(B)の貯蔵弾性率比(G'25℃/G'min)を1～3の範囲に限定したことにある。換言すれば、粘着剤層(B)による半導体ウエハ表面の汚染防止を考慮して、粘着剤層(B)の貯蔵弾性率の温度依存性を示す指数を小さい範囲に限定したことに特徴がある。

【0021】上記構成を採用することにより、半導体ウエハ表面に突起状物などが存在した場合であっても、半導体ウエハ表面への優れた密着性が達成され、ウエハ裏面を研削する際にウエハを破損したり、ディンプルが発生することを防止できるのである。また、粘着フィルムを剥離した後のウエハ表面に糊残りが起こらず、優れた非汚染性を同時に達成することが可能となる。

【0022】具体的には、基材フィルムから最も離れた位置に設けられた粘着剤層(B)は、粘着フィルムがウエハ表面に貼着された状態では、ウエハ表面に直接接触する層であり、50～100℃における貯蔵弾性率の最小値を0.07～5MPaという比較的高い範囲に限定することにより、ウエハ表面から粘着フィルムを剥離する際に糊残りを防止することができる。また、中間層(C)の50℃における貯蔵弾性率を0.001MPa以上、0.07MPa未満という比較的低い範囲に限定すること、及び、上記式(1)の関係を満たすことにより、ウエハ表面の突起状物に対する優れた密着性が達成され、ウエハ裏面を研削する際にウエハを破損したり、ディンプルが発生することを防止できるのである。更に、好ましい態様として、粘着剤層(B)の25℃における貯蔵弾性率(G'25℃)、及び貯蔵弾性率比(G'25℃/G'min)を共に特定の範囲に限定することにより、上記効果を一層顕著とすることができるのである。

【0023】尚、本発明における貯蔵弾性率は、後述する実施例に記載した方法により測定した値を意味する。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム、及び該半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを用いる半導体ウエハの保護方法である。先ず、本発明の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムが適用できる半導体ウエハについて説明する。本発明が適用できる半導体ウエハとして、シリコンウエハのみならず、ゲルマニウム、ガリウムーヒ素、ガリウムーリン、ガリウムーヒ素ーアルミニウム、等のウエハが挙げられる。

【0025】本発明の半導体ウエハ表面保護用粘着フィ

ルムが適用され得るウエハの表面に形成されている集積回路の形状については、特に限定されず、公知の半導体ウエハ全てについて適用される。裏面の研削に際し、破損、汚染などが特に発生し易いとされる回路形成面（表面）にパンプ電極、不良回路識別マーク、又はこれらが混在する、高さ（h a）が10～200μmの突起状物が、ピッチ（隣接する突起状物の中心間距離）50～1000μmで形成された、所謂、ファインピッチ化された半導体ウエハにも好ましく適用できる。

【0026】突起状物の具体的なピッチについては、突起状物の種類や形状、高さ、大きさ、集積回路チップのピン数、実装方法などによるが、例えば、突起状物の高さ（h a）が120μmのパンプ電極（半田、ボール状）が形成されている場合には、ピッチが150～1000μmであるウエハに対しても本発明の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムは適用可能である。また、例えば、突起状物の高さ（h a）が23μmのパンプ電極（金、縦横それぞれ45μm程度の方形状）が形成されている場合には、ピッチが50～500μmであるウエハにも適用可能である。

【0027】ここでパンプ電極とは、フリップチップ実装等のワイヤレスポンディング法により半導体チップを実装する際に適した電極として、半導体ウエハの表面に回路と共に形成されたものである。通常、パンプ電極を有する半導体チップは、リフロー、熱圧着等の工程により、この電極を介して実装基盤上に直接接続されるため、該電極は10～200μm程度の高さを有する。この様なパンプ電極を有する半導体ウエハは、従来のものに比べて回路の電極部分のみが突出した状態（突起状物）を呈している。この形状は、ボール状、円柱状、方形状、キノコ状等、パンプの形成方法や、チップに要求される性能等により様々な形状がある。材質も、半田、金、銀、銅などの各種金属及びそれらの合金が、そのチップの実装方法等に応じて適宜選択されて用いられる。

【0028】また、不良回路識別マークとは、半導体ウエハの表面に形成された回路（チップ）を検査、選別し、不良回路を識別するために不良回路上に付けられたマークである。通常、直径0.1～2mm、高さ10～100μm程度の赤色等の色素で着色された円柱状、円錐状等の形状のものであり、不良回路識別マークの部分が周囲の半導体ウエハ表面から突出した状態（突起状物）となっている。

【0029】次いで、本発明の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムについて説明する。本発明の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムは、基材フィルムの片表面に少なくとも1層の中間層、及び粘着剤層が形成される。これらの層の内、粘着剤層（B）は、50～100℃における貯蔵弾性率の最小値が0.07～5MPaの範囲になるように比較的硬く形成する。また、中間層の少なくとも1層（C）は、50℃における貯蔵弾性率が0.0

01MPa以上、0.07MPa未満となるように比較的柔らかく形成する。そして、粘着剤層（B）は、半導体ウエハ表面に直接接触することを考慮して、汚染防止の観点から、製造された直後から使用されるまでの間、通常、その表面にセパレータと称される剥離フィルムが貼着される。

【0030】本発明に用いる基材フィルムとしては、合成樹脂をフィルム状に成形加工したフィルムを用いる。基材フィルムは単層体であっても、又、二層以上のフィルムの積層体であってもよい。又、基材フィルムは熱可塑性樹脂を成形加工したものであっても、熱硬化性樹脂を製膜後、硬化したものであってもよい。基材フィルムは、薄くなると粘着フィルムの形態を維持する性質が劣ってくる傾向があり、それに伴い粘着フィルムを取り扱う際の作業性が悪化することがある。厚くなると、基材フィルムの生産性に影響を与え、製造コストの増加につながる。かかる観点から、基材フィルムの厚みは2～500μmが好ましい。より好ましくは5～500μmである。

【0031】基材フィルムに用いられる原料樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンーアクリル酸エステル無水マレイン酸共重合体、エチレンーメタクリル酸グリジル共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、アイオノマー樹脂、エチレンーピロピレン共重合体、ブタジエン系エラストマー、スチレンーイソブレン系エラストマーなどの熱可塑性エラストマー、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリウレタン、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、セルロース系樹脂などが挙げられる。

【0032】これらの中でも、ウエハの裏面を研削加工する際の保護性能を考慮すれば、ASTM-D2240-86、又はJIS K7215-1986に規定されるショアード型硬度（デュロメータD硬さ）が40以下である原料樹脂が特に好ましい。これらの樹脂をフィルム状に成形加工する際には、必要に応じて、安定剤、滑剤、酸化防止剤、顔料、ブロッキング防止剤、可塑剤、粘着付与剤、柔軟剤等を添加してもよい。基材フィルムを成形加工する際に安定剤等の各種添加剤を添加した場合、添加剤が粘着剤層に移行して、粘着剤の特性を変化させたり、ウエハ表面を汚染することがある。このような場合には、基材フィルムと粘着剤層の間に、各種添加剤の粘着剤層への移行を防止する目的でバリヤー層を設けることが好ましい。

【0033】又、半導体ウエハ裏面を研削した後、必要に応じて、引き続き実施されることがあるウエハ裏面の

薬液処理工程におけるウエハの保護性能を考慮すれば、耐薬品性に優れた基材フィルムを使用することが好ましい。例えば、基材フィルムの粘着剤層を設ける側の反対側の面にポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の耐薬品性を備えたフィルムを積層する方法などが挙げられる。

【0034】基材フィルムの粘着剤層が設けられる側の面には、基材フィルムと粘着剤層との接着力を向上させるため、予め、コロナ放電処理又は化学処理を施すことが好ましい。又、同様の目的で、基材フィルムと粘着剤層との間に下塗剤層を形成してもよい。本発明に使用する基材フィルムは、カレンダー法、Tダイ押出法、インフレーション法、キャスト法等、公知の技術により製造されるものの中から、生産性、得られるフィルムの厚み精度等を考慮して適宜選択することができる。

【0035】剥離フィルムとしては、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、P E T フィルムという）等の合成樹脂フィルムが挙げられる。必要に応じてその表面にシリコーン処理等の離型処理が施されたものが好ましい。剥離フィルムの厚みは、通常、10～2000 μm程度である。好ましくは30～1000 μmである。

【0036】本発明の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムは、基材フィルムの片表面に少なくとも1層の中間層、及び粘着剤層が設けられる。中間層は、1層でも良いし、2層以上形成されても差し支えない。まず、基材フィルムの片表面に直接接触して第1層目の中間層が形成される。第1層目の中間層の表面に第2層目、第2層目の中間層の表面に第3層目、順次、第(n-1)層目の中間層の表面に第n層目が形成される。これらの中間層の内、少なくとも1層は上記貯蔵弾性率を有するように形成する。このようにして基材フィルムの片表面に形成されたn層の中間層のn層目の表面に粘着剤層(B)が形成される。

【0037】粘着剤層(B)は、使用されるときには半導体ウエハの表面に直接接する層であり、粘着剤層(B)によるウエハ表面の汚染防止を考慮すると、50～100℃における貯蔵弾性率の最小値が特定の範囲にあることが好ましい。粘着剤層(B)の50～100℃における貯蔵弾性率の最小値(G'min)は、ウエハ表面に対する非汚染性に影響を及ぼす。該貯蔵弾性率の最小値(G'min)が低くなると、粘着フィルムを剥離した後のウエハ表面に糊残りを生じることがある。また、高くなりすぎると、ウエハ表面の突起状物に対する密着性が不十分となり、ウエハの破損やディンプルの発生を起こすことがある。かかる点を考慮すると、最外層に形成される粘着剤層(B)の50～100℃における貯蔵弾性率の最小値(G'min)は0.07～5 MPaであることが好ましい。

【0038】また、25℃における貯蔵弾性率(G'2

5℃)が低くなると、粘着フィルムを剥離した後のウエハ表面に糊残りを生じることがある。逆に、高くなりすぎると、粘着性を失いウエハの表面に対する貼付性が低下し、貼着が困難となることがある。かかる点を考慮すると、粘着剤層(B)の25℃における貯蔵弾性率(G'25℃)は0.1～5 MPaであることが好ましい。

【0039】更に、粘着剤層(B)によるウエハ表面の汚染防止を考慮するとき、粘着剤層(B)の貯蔵弾性率の温度依存性を考慮することが重要である。通常、粘着剤層(B)の貯蔵弾性率の温度依存性は、速度依存性とも深く関係する。そのため、粘着剤層(B)の貯蔵弾性率の温度依存性が大きいと、ウエハ表面から粘着フィルムを剥離するときの温度、速度等の剥離条件が変動したとき、また、ウエハ表面の突起状物の形状が変化したときなどには、ウエハ表面に糊残りが発生することがある。かかる観点から、粘着剤層(B)の50～100℃における貯蔵弾性率の最小値(G'min)に対する25℃における貯蔵弾性率(G'25℃)の比(G'25℃/G'min、以下、この比を貯蔵弾性率比という)が1～3の範囲にあることが好ましい。貯蔵弾性率比(G'25℃/G'min)を上記範囲に制御することにより、貯蔵弾性率の温度依存性が小さな粘着剤層が得られる。その結果、ウエハ表面の突起状物の形状が変化した場合、又は剥離温度、剥離速度等の剥離条件が変動した場合であっても、ウエハ表面に糊残りすることがなく、汚染防止を図ることができる。

【0040】ウエハ表面に対する良好な密着性、ウエハ表面からの良好な剥離性、ウエハ表面に対する非汚染性などを総合的に考慮すると、粘着剤層(B)の25℃における貯蔵弾性率(G'25℃)が0.1～5 MPaであり、且つ、上記貯蔵弾性率比(G'25℃/G'min)が1～3の範囲にあることが好ましい。

【0041】粘着剤層(B)の厚み(t<sub>b</sub>)は、ウエハ表面に対する汚染性、粘着力等に影響を及ぼす。厚みが薄くなると、ウエハ表面に糊残りによる汚染が残留することがある。厚みが厚くなると粘着力が高くなり、剥離の際の作業性の低下を招くことがある。かかる観点から、粘着剤層(B)の厚み(t<sub>b</sub>)は1～50 μmであることが好ましい。更に好ましくは1～40 μmである。ウエハ表面の突起状物への優れた密着性を実現するために、粘着剤層(B)の厚み(t<sub>b</sub>、単位: μm)と50～100℃における貯蔵弾性率(G'、単位: MPa)の最小値(G'min)との積(t<sub>b</sub>·G'min)が0.1～50の範囲にあることが好ましい。

【0042】また、半導体ウエハ表面の突起状物に対する粘着剤層(B)の密着性を考慮すると、粘着剤層(B)の破断伸度は10%以上であることが好ましい。さらに好ましくは20%以上である。

【0043】中間層の50℃における貯蔵弾性率は、半

導体ウエハの表面に対する密着性に影響を及ぼす。該貯蔵弾性率が高いと、中間層が硬くなり密着性が低下する。例えば、半導体ウエハの回路形成面に、高さが10～200μmであるバンプ電極、不良回路識別マーク等の突起状物がピッチ50～1000μmで形成された半導体ウエハに用いる場合は、その傾向が特に顕著である。逆に低すぎると、密着性は向上するが、流動性が増し中間層としての形状を保つことが困難となり、貼付けや剥離の際の取り扱い性が悪化する。かかる観点から、中間層内の少なくとも1層(C)については、50℃における貯蔵弾性率が0.001MPa以上、0.07MPa未満であることが好ましい。この特性を有する中間層(C)は、1層でも良いし、2層以上形成しても差し支えない。

【0044】取り扱い性、中間層の各層間の接着力や、中間層と基材フィルムとの間の接着力などを向上させたい場合、本発明の目的を損なわない範囲であれば、50℃における貯蔵弾性率が上記範囲外である中間層を形成してもよい。その場合、ウエハ表面に対する密着性を考慮し、該貯蔵弾性率が上記範囲外である中間層の合計厚みは、上記貯蔵弾性率を有する中間層(C)の合計厚み(t<sub>c</sub>)の25%以下であることが好ましい。

【0045】中間層の内、50℃における貯蔵弾性率が0.001MPa以上、0.07MPa未満である中間層(C)の合計厚み(t<sub>c</sub>)と粘着剤層(B)の厚み(t<sub>b</sub>)とは、上記式(1)の関係を満たすことが重要である。かかる関係を満たすことにより、ウエハ表面の突起状物に対して粘着フィルムを十分に追従させることができとなり、突起状物に対する密着性が向上する。その結果、ウエハ裏面を研削する際に、突起状物に対応するウエハの裏面にディンプルが発生することが防止でき、ウエハの破損も防止できる。

【0046】本発明の半導体ウエハ表面保護用フィルムは、回路形成面に高さが10～200μmであるバンプ電極、不良回路識別マーク、又はこれらの混在物等の突起状物を有する半導体ウエハの表面保護用として好適に使用することができる。その場合、上記貯蔵弾性率を有する中間層(C)の合計厚み(t<sub>c</sub>、単位：μm)と突起状物(A)の高さ(h<sub>a</sub>、単位：μm)が下記式(2)の関係を満たすことが好ましい。上記式(1)及び下記式(2)の関係を同時に満たすことにより、一層顯著に上記効果を奏することができる。

$$t_c \geq h_a \quad \dots \quad (2)$$

【0047】上記貯蔵弾性率を有する中間層(C)の各層の厚みは、前記の条件を満足する範囲内で、通常3～300μm、より好ましくは5～250μmの範囲内で適宜選択される。厚みが厚くなりすぎると、粘着フィルムの作製が困難となったり、生産性に影響を与え製造コストの増加につながることがある。薄すぎると、ウエハ表面に対する密着性が低下する。かかる点を考慮する

と、上記貯蔵弾性率を有する中間層(C)の合計厚み(t<sub>c</sub>)は10～400μmであることが好ましい。さらに好ましくは10～300μmである。また、粘着剤層(B)と全中間層との総厚みは、11～550μmであることが好ましい。

【0048】本発明における粘着剤層(B)および中間層としては、前記条件を満たす限り、これらの層の主成分であるポリマーの種類として、天然ゴム系、合成ゴム系、シリコーンゴム系、アクリルゴム系等、様々な種類の公知のポリマーの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でも、物性の制御、再現性等を考慮すると、アクリルゴム系のポリマーを主成分とすることが好ましい。

【0049】ポリマーがアクリルゴム系である場合、ポリマーを構成する主モノマーとしては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、又はこれらの混合物を含むものが好ましい。アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル等が挙げられる。これらは単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。主モノマーの使用量は、ポリマーの原料となる全モノマーの総量中に、6.0～9.9重量%の範囲で含まれていることが好ましい。かかる組成のモノマー混合物を用いることにより、ほぼ同組成のアクリル酸アルキルエステル単位、メタクリル酸アルキルエステル単位、又はこれらの混合単位を含むポリマーが得られる。

【0050】ポリマーは、架橋剤と反応し得る官能基を有していてもよい。架橋剤と反応し得る官能基としては、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基等が挙げられる。粘着剤ポリマー中にこれらの架橋剤と反応しうる官能基を導入する方法としては、ポリマーを重合する際にこれらの官能基を有するコモノマーを共重合させる方法が一般に用いられる。

【0051】上記官能基を有するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、メサコン酸モノアルキルエステル、シトラコン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、マレイン酸モノアルキルエステル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ターシャルーブチルアミノエチルアクリレート、ターシャルーブチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0052】これらのコモノマーの内の1種を上記主モノマーと共に重合させててもよいし、又2種以上を共重合さ

せてもよい。上記の架橋剤と反応し得る官能基を有するコモノマーの使用量（共重合量）は、粘着剤ポリマーの原料となる全モノマーの総量中に、1～40重量%の範囲内で含まれていることが好ましい。かかる組成のモノマー混合物を用いることにより、ほぼ同組成のコモノマー単位を含むポリマーが得られる。

【0053】本発明においては、上記ポリマーを構成する主モノマー及び架橋剤と反応し得る官能基を有するコモノマーの他に、界面活性剤としての性質を有する特定のコモノマー（以下、重合性界面活性剤と称する）を共重合してもよい。重合性界面活性剤は、主モノマー及びコモノマーと共に重合する性質を有すると共に乳化重合する場合には乳化剤としての作用を有する。重合性界面活性剤を用いて乳化重合したポリマーを用いた場合には、通常、界面活性剤によるウエハ表面に対する汚染が生じない。また、粘着剤層に起因する僅かな汚染が生じた場合においても、ウエハ表面を水洗することにより容易に除去することが可能となる。

【0054】このような重合性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノ닐フェニルエーテルのベンゼン環に重合性の1-プロペニル基を導入したもの

〔第一工業製薬（株）製；商品名：アクアロンRN-10、同RN-20、同RN-30、同RN-50等〕、ポリオキシエチレンノlinikフェニルエーテルの硫酸エステルのアンモニウム塩のベンゼン環に重合性の1-プロペニル基を導入したもの〔第一工業製薬（株）製；商品名：アクアロンHS-10、同HS-20等〕、及び分子内に重合性二重結合を持つ、スルホコハク酸ジエステル系のもの〔花王（株）製；商品名：ラテムルS-120A、同S-180A等〕等が挙げられる。

【0055】さらに必要に応じて、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イソシアネートエチルアクリレート、イソシアネートエチルメタクリレート、2-(1-アジリジニル)エチルアクリレート、2-(1-アジリジニル)エチルメタクリレート等の自己架橋性の官能基を持ったモノマー、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等の重合性二重結合を持ったモノマー、ジビニルベンゼン、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル等の多官能性のモノマー等を共重合してもよい。

【0056】ポリマーの重合反応機構としては、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等が挙げられる。ポリマーの製造コスト、モノマーの官能基の影響及び半導体ウエハ表面へのイオンの影響等を考慮すれば、ラジカル重合によって重合することが好ましい。ラジカル重合反応によって重合する際、ラジカル重合開始剤として、ベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジーターシャルーブチルパーオキサイド、ジーターシャルーアミルパーオキサイド等の有機過酸化

物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド等のアゾ化合物等が挙げられる。

【0057】また、ポリマーをラジカル重合反応によって重合する場合、ポリマーの分子量を調整する等の目的で、必要に応じて連鎖移動剤を添加してよい。連鎖移動剤としては、慣用の連鎖移動剤、例えば、ターシャルードデシルメルカプタン、ノルマルードデシルメルカプタン等のメルカプタン類等が例示できる。連鎖移動剤の使用量は、モノマーの総量100重量部に対して、0.01～0.5重量部程度である。

【0058】ポリマーの重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法等の公知の重合法の中から適宜選択して用いることができる。特に、粘着剤層（B）を構成する粘着剤に用いるポリマーについては、粘着剤層（B）が半導体ウエハ表面に直接接触する粘着剤層であることを考慮すれば、ウエハに対する汚染防止の観点から、高分子量のポリマーが得られる乳化重合法を採用することが好ましい。

【0059】ポリマーを乳化重合法により重合する場合には、これらのラジカル重合開始剤の中で、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の水溶性の無機過酸化物、同じく4,4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を持った水溶性のアゾ化合物が好ましい。半導体ウエハ表面へのイオンの影響を考慮すれば、過硫酸アンモニウムや、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を持ったアゾ化合物がさらに好ましい。4,4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を持ったアゾ化合物が特に好ましい。

【0060】本発明に用いる粘着剤層（B）及び中間層を形成するポリマーには、1分子中に2個以上の架橋反応性官能基を有する架橋剤を添加してもよい。1分子中に2個以上の架橋反応性官能基を有する架橋剤を添加することにより、架橋剤が有する架橋反応性官能基と、ポリマーが有する官能基とを反応させて、架橋密度、粘着力及び凝集力を調整することができる。

【0061】架橋剤としては、ソルビトールポリグリシルエーテル、ポリグリセロールポリグリシルエーテル、ペニタエリスリトールポリグリシルエーテル、ジグリセロールポリグリシルエーテル、グリセロールポリグリシルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシルエーテル、レソルシンジグリシルエーテル等のエポキシ系架橋剤、トリメチロールプロパン-トリー-β-アジリジニルプロピオネット、テトラメチロールメタン-トリー-β-アジリジニルプロピオネット、N,N'-ジフェニルメタン-4,4'-ビス(1-アジリジン

カルボキシアミド)、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-トルエン-2, 4-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパン-トリー-β-(2-メチルアジリジン)プロピオネート等のアジリジン系架橋剤、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトルエンジイソシアネート3付加物、ポリイソシアネート等のイソシアネート系架橋剤等が挙げられる。これらの架橋剤は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0062】また、ポリマーが、水溶液、水を媒体とするエマルション等の水系である場合には、イソシアネート系架橋剤は水との副反応による失活速度が速いため、ポリマーとの架橋反応が十分に進行しない場合がある。従って、この場合には上記の架橋剤の中でアジリジン系もしくはエポキシ系の架橋剤を用いることが好ましい。

【0063】本発明における1分子中に2個以上の架橋反応性官能基を有する架橋剤の含有量は、ポリマー100重量部に対し架橋剤0.01~30重量部、さらに好ましくは0.1~2.5重量部である。架橋剤の含有量が少ないと、粘着剤層の凝集力が不十分となり、ウエハ表面に汚染を生じることがある。多過ぎると、粘着剤層とウエハ表面との密着力が弱くなり、研削加工中に水や研削屑が浸入し、ウエハを破損したり、研削屑によるウエハ表面の汚染が生じることがある。

【0064】本発明における粘着剤層(B)及び中間層を構成するポリマーには、上記の1分子中に2個以上の架橋反応性官能基を有する架橋剤の他に、粘着特性を調整するために、ロジン系、テルペン樹脂系等のタッキファイヤー、各種界面活性剤等を適宜含有してもよい。又、ポリマーがエマルション液である場合は、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の造膜助剤を本発明の目的に影響しない程度に適宜含有してよい。

【0065】次に、粘着剤層(B)、及び前記貯蔵弾性率を有する中間層(C)の貯蔵弾性率の制御方法について説明する。貯蔵弾性率(以下、G' という)は、(イ) ポリマーを構成する主モノマーの種類及び使用量、(ロ) 架橋剤と反応し得る官能基を有するコモノマーの種類及び使用量(共重合量)、(ハ) ポリマーの重合法、(二) 架橋剤の添加量、などの因子によって左右される。これらの因子が貯蔵弾性率に及ぼす影響について説明する。

【0066】まず、(イ) ポリマーを構成する主モノマーの種類及び使用量については、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルを主モノマーとして用いる場合、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチルのようなアルキル基の炭素数が4以下のアクリル酸アルキルエステル類、及び、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-

n-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル類を選択した場合には、G' が高くなる傾向がある。一方、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル等のアルキル基の炭素数が5~8のアクリル酸アルキルエステル類を選択すると、G' が低くなる傾向がある。どちらの場合にも、これらの主モノマーの使用量が多くなればなるほど、G' の値により大きな影響を及ぼす。従って、通常、粘着剤層(B)を形成する場合は、主としてアルキル基の炭素数が4以下のアクリル酸アルキルエステル類、及び、メタクリル酸アルキルエステル類を用いることが好ましい。又、中間層(C)を形成する場合は、主としてアルキル基の炭素数が5~8のアクリル酸アルキルエステル類を用いることが好ましい。

【0067】(ロ) 架橋剤と反応し得る官能基を有するコモノマーの種類及び使用量(共重合量)については、コモノマーとして通常用いられるものの中では、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、といったカルボキシル基を有するもの、及び、アクリラミド、メタクリラミド、N-メチロールアクリラミド、といったアミド基を有するもの、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチルのようなメタクリル酸エステル類を用いた場合には、一般にG' が高くなる傾向があり、使用量(共重合量)が多いほどその傾向が大きくなる。従って、通常、粘着剤層(B)を形成する場合は、上記したG' が高くなる傾向があるコモノマーの添加量を上記範囲内において比較的多くし、中間層(C)を形成する場合は、コモノマーの添加量を上記範囲内において比較的少なくすることが好ましい。

【0068】(ハ) ポリマーの重合法については、特に乳化重合法や、重合を高モノマー濃度で行うなど、高分子量のポリマーが得られる重合法を用いた場合に、他の重合法を採用した場合と比較して、G' が高くなるとともに、貯蔵弾性率の温度による低下の傾向が小さくなり、貯蔵弾性率比が小さくなる傾向がある。一方、連鎖移動剤を添加して重合を行ったり、連鎖移動効果を有するトルエンなどの溶剤が比較的多く存在する系で溶液重合を行うなど、分子量が高くなりにくい重合法を用いた場合には、他の重合法を採用した場合と比較して、G' が低くなる傾向があるとともに、貯蔵弾性率比が大きくなる傾向がある。従って、通常、粘着剤層(B)を形成する場合は、上記した高分子量のポリマーが得られる重合法を採用することが好ましい。中間層(C)を形成する場合は、上記したポリマーの分子量が高くなりにくい重合法を採用することが好ましい。

【0069】(二) 架橋剤の添加量については、架橋剤の添加量が多いと、G' が高く、貯蔵弾性率比が小さくなり、逆に、架橋剤の添加量が少ないとG' が低く、貯蔵弾性率比が大きくなる傾向がある。ただし、架橋剤の添加量が、前述した架橋剤と反応し得る官能基を有する

コモノマーの種類及び使用量（共重合量）と対応するある一定の量を超えて必要以上に多く添加されると、未反応のまま残存した架橋剤の影響により、逆にG'が低下し、貯蔵弾性率比が大きくなる場合もある。従って、通常、粘着剤層（B）を形成する場合は、架橋剤の使用量を上記範囲内で比較的多くし、中間層（C）を形成する場合は、架橋剤の使用量を上記範囲内で比較的少なくすることが好ましい。

【0070】基材フィルムの片表面に粘着剤層（B）及び中間層を形成する際には、上記ポリマーを溶液又はエマルジョン液（以下、これらを総称して塗布液と称する）として、ロールコーティング機、コンマコーティング機、ダイコート、メイヤーバーコーター、リバースロールコーティング機、グラビアコーティング機等の公知の方法に従って順次塗布、乾燥して形成する方法を用いることができる。この際、塗布した中間層又は粘着剤層（B）を環境に起因する汚染等から保護するために、塗布した層の表面に剥離フィルムを貼着することが好ましい。

【0071】あるいは、剥離フィルムの片表面に、上記した公知の方法に従って塗布液を塗布、乾燥して粘着剤層（B）及び中間層を形成した後、ドライラミネート法等の慣用の方法を用いて該層を基材フィルムに転写させる方法（以下、転写法という）を採用してもよい。転写法により複数の層を積層する際には、1層づつ剥離フィルムの片表面に塗布、乾燥して層を形成した後、基材フィルムの片表面へ逐次転写する工程を複数回繰り返してもよいし、予め粘着剤層（B）及び中間層を剥離フィルムの片表面に、順次形成した後に、これらの層を一度に基材フィルムの片表面に転写させてもよい。

【0072】塗布液を乾燥する際の乾燥条件には特に制限はないが、一般的には、80～300℃の温度範囲において、10秒～10分間乾燥することが好ましい。さらに好ましくは、80～200℃の温度範囲において15秒～8分間乾燥する。本発明においては、架橋剤とポリマーとの架橋反応を十分に促進させるために、また、積層された粘着剤層（B）及び中間層の各層間の十分な密着性を達成するために、塗布液の乾燥が終了した後に、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを40～80℃において5～300時間程度加熱してもよい。

【0073】本発明に係わる半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムの粘着力は、ウエハ裏面の研削加工、薬液処理時等におけるウエハの保護性（研削水、研削屑及び薬液等の浸入防止）、及びウエハから剥離する際の剥離作業性を考慮すれば、JISZ0237に規定される方法に準拠して、被着体としてSUS304-BA板を用い、剥離速度300mm/m i n.、剥離角度180度の条件下で測定した粘着力が、0.24～10.0N/25mmの範囲にあることが好ましい。粘着力が低いと、ウエハ裏面の研削加工、薬液処理中に研削水等が浸入してウエハを破損したり、ウエハ表面に研削屑等に起

因する汚染を生じたりすることがある。粘着力が高くなると、ウエハから剥離する際の剥離作業性が悪化し、時には剥離の際にウエハを破損することがある。より好ましくは0.50～8.0N/25mmである。

【0074】本発明の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムは、上記製造方法により製造されるが、半導体ウエハ表面の汚染防止の観点から、基材フィルム、剥離フィルム、粘着剤等、全ての原料及び資材の製造環境、粘着剤塗布液の調製、保存、塗布及び乾燥環境は、米国連邦規格209bに規定されるクラス1,000以下のクリーン度に維持されていることが好ましい。

【0075】次に、本発明の半導体ウエハの保護方法について説明する。本発明の半導体ウエハの保護方法は、半導体ウエハの回路形成面に半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを貼着した後、半導体ウエハの裏面を研削し、次いで、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを剥離する、一連の工程における半導体ウエハの保護方法であり、その際に上記の半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを用いることに特徴がある。

【0076】その詳細は、先ず、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム（以下、粘着フィルムという）の粘着剤層（B）から剥離フィルムを剥離し、粘着剤層（B）の表面を露出させ、粘着剤層（B）を介して、半導体ウエハの表面に貼着する。次いで、研削機のチャックテープ等に粘着フィルムの基材フィルム層を介して半導体ウエハを固定し、半導体ウエハの裏面を研削する。研削が終了した後、粘着フィルムは剥離される。裏面の研削が完了した後、粘着フィルムを剥離する前にケミカルエッティング工程、ポリッシング工程等の薬液処理工程を経ることもある。また、必要に応じて、粘着フィルムを剥離した後に、半導体ウエハ表面に対して、水洗、プラズマ洗浄等の洗浄処理が施される。

【0077】本発明の半導体ウエハの保護方法は、回路形成面に高さが10～200μmであるバンプ電極、不良回路識別マーク、又はこれらの混在物などの突起状物を有する半導体ウエハの表面保護方法として好適に使用される。

【0078】この様な一連の工程における半導体ウエハ裏面の研削加工、薬液処理等の操作において、半導体ウエハは、研削前の厚みが、通常、500～1000μmであるのに対して、半導体チップの種類等に応じ、通常、100～600μm程度まで、時には、50μm程度まで研削される。ウエハの厚みが200～250μm以下になるまで薄くする場合には、機械的研削によりウエハの裏面に生じる破碎層を除去してウエハの強度向上させるために、裏面を薬液処理する工程が裏面研削工程に引き続いて実施される場合もある。研削する前の半導体ウエハの厚みは、半導体ウエハの口径、種類等により適宜決められ、研削後の厚みは、得られるチップのサイズ、回路の種類、等により適宜決められる。

【0079】粘着フィルムを半導体ウエハに貼着する操作は、人手により行われる場合もあるが、一般に、ロール状の粘着フィルムを取り付けた自動貼り機と称される装置によって行われる。この様な自動貼り機として、例えば、タカトリ(株)製、形式：ATM-1000B、同ATM-1100、帝国精機(株)製、形式：STLシリーズ、日東精機(株)製、形式：DR-8500I等が挙げられる。

【0080】粘着フィルムを半導体ウエハに貼着する際の温度としては、通常、25℃前後の室温において実施されるが、前記した自動貼り機に、粘着フィルム貼り付け動作に先だってウエハを昇温する手段が備わっている場合には、該加熱手段によりウエハを適当な温度まで昇温した状態で粘着フィルムを貼り付けてもよい。

【0081】半導体ウエハ裏面の研削加工の方式には特に制限はなく、スルーフィード方式、インフィード方式等の公知の研削方式が採用される。研削の際には、半導体ウエハと砥石に水をかけて冷却しながら行うことが好ましい。ウエハ裏面を研削加工する研削機としては、例えば、(株)ディスコ製、形式：DFG-860、(株)岡本工作機械製作所製、形式：SVG-502MKII8、(株)東京精密製、形式：ポリッシュグラインダPG200等が挙げられる。

【0082】ウエハ裏面の研削加工、薬液処理等が終了した後、粘着フィルムはウエハ表面から剥離される。粘着フィルムをウエハ表面から剥離する操作は、人手により行われる場合もあるが、一般には、自動剥がし機と称される装置により行われる。この様な、自動剥がし機としては、タカトリ(株)製、形式：ATRM-2000B、同ATRM-2100、帝国精機(株)製、形式：STPシリーズ、日東精機(株)製、形式：HR-8500II等がある。また、前記の自動剥がし機により半導体ウエハ表面から半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを剥離する際に用いられる剥がしテープと呼ばれる粘着テープとしては、例えば、住友スリーエム(株)製、ハイランド印フィラメントテープNo.897等を用いることができる。

【0083】半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを半導体ウエハ表面から剥離する際の温度は、通常25℃前後の室温において行われるが、前記した自動剥がし機に、粘着フィルムの剥離動作に先だってウエハを昇温する手段が備わっている場合には、該加熱手段によりウエハを適当な温度(通常、40~90℃)まで昇温した状態で該粘着フィルムを剥離してもよい。

#### 【0084】

【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下に示す全ての実施例及び比較例について、米国連邦規格209bに規定されるクラス1, 000以下のクリーン度に維持された環境において塗布液

の調製及び塗布、乾燥、並びに、半導体シリコンウエハの裏面研削等を実施した。なお、以下の実施例及び比較例において示した粘着力、貯蔵弾性率、実用評価は、下記の方法に従って測定、評価を行った。

#### 【0085】(1) 粘着力(N/25mm)

23℃において、実施例又は比較例で得られた粘着フィルムをその最外層の粘着剤層(B)を介して、SUS304-B A板(JIS G4305規定、縦：20cm、横：5cm)の表面に貼付し、1時間放置する。放置後、粘着フィルムの一端を挟持し、剥離角度：180度、剥離速度：300mm/min.でSUS304-B A板の表面から粘着フィルムを剥離し、剥離する際の応力を測定してN/25mmに換算する。

#### 【0086】(2) 貯蔵弾性率(MPa)

実施例、比較例の各粘着剤層又は中間層を作製するときと同等の塗工条件(厚み、乾燥温度、乾燥時間等)で、片表面にシリコーン処理が施されたPETフィルム(剥離フィルム)の離型処理面側に、塗布液を塗布、乾燥し、PETフィルムの離型処理面上に粘着剤層又は中間層を形成する。粘着剤層又は中間層を形成した後、実施例、比較例に記載の各粘着剤層、中間層と同等の熱履歴を与えるため、粘着剤層又は中間層を単層のまま、60℃において48時間加熱する。得られた層を順次重ね合わせ、厚み約1mmの粘着剤層又は中間層のフィルム状シートを作成する。このフィルム状シートから、直径約8mm、厚み約1mm程度の円盤型形状の試料を採取する。この試料を、動的粘弹性測定装置[レオメトリックス社製、形式：RMS-800、直径8mmのパラレルプレート(平行円盤)型アタッチメントを使用]を用いて、周波数1rad/sec.にて、25~100℃の温度範囲で貯蔵弾性率を測定する。具体的には、サンプルを25℃にて上記パラレルプレート型アタッチメントを介して動的粘弹性測定装置にセットし、25℃から100℃まで、3℃/分の昇温速度で昇温しながら貯蔵弾性率を測定する。測定終了後、得られた25℃~100℃における貯蔵弾性率-温度曲線の中から、必要に応じて、50~100℃における貯蔵弾性率(G', MPa)の最小値(G'min, MPa)、もしくは50℃における貯蔵弾性率(G', MPa)、25℃における貯蔵弾性率(G'25℃, MPa)を採用する。

#### 【0087】(3) 実用評価

回路形成面に突起状物を有する(詳細は表1及び表2に示す)半導体シリコンウエハ(直径：200mm、厚み：725μm)の表面に、実施例又は比較例で得られた半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムをその最外層の粘着剤層(B)を介して貼着し、研削装置[(株)ディスコ製、形式：DFG860]を用いて、水をかけて冷却しながらウエハの裏面を研削加工して、研削後のウエハの厚みを150μmとする。各粘着フィルム毎に、10枚の半導体シリコンウエハについて研削加工を行う。

研削加工が終了した後、各半導体シリコンウエハについて、研削加工後のウエハ裏面を観察し、割れやディンプルの有無を観察する。また、ディンプルが観察された場合には、ディンプルの深さを接触式微細形状測定器【(株)小坂研究所製、形式: E T - 3 0 K】にて測定し、ディンプルの深さが 2. 0 μm 未満であれば実用上問題にならない範囲であり合格とし、深さが 2. 0 μm 以上のディンプルが一つでも発見された場合にはそのウエハを不合格とする。割れやディンプルを観察、測定した後、割れが発生しなかったウエハの表面から、表面保護テープ剥がし機【日東精機(株)製、形式: H R - 8 5 0 0 I I ; 使用剥がしテープ: ハイランド印フィラメントテープ N o. 8 9 7 【住友スリーエム(株)製】、チャックテープ温度: 50 °C】を用いて該粘着フィルムを剥離する。該粘着フィルムを剥離した後のウエハの表面を、光学顕微鏡【(株)ニコン製: O P T I P H O T 2】を用いて 50 ~ 1 0 0 0 倍の範囲に拡大して、ウエハ表面の全てのチップに対して汚染の観察を行い、視認される糊残りによる汚染が 1 点以上発見された場合には、そのチップを“汚染チップ”として計数し、下記公式に従って汚染発生率 C r を算出する。

$$C_r = (C_2 / C_1) \times 100$$

ここで、C r : 汚染発生率 (%) 、C 1 : 観察したチップ数、C 2 : 汚染チップ数である。

#### 【0088】(4) 基材フィルムの作製

ショア-D型硬度が 3.5 のエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂【三井・デュポンポリケミカル(株)製、銘柄: エバフレックス P - 1 9 0 5 (E V 4 6 0)、酢酸ビニル単位含有量: 1.9 重量%】を T - ダイ押出機を用いて、厚み 1.20 μm のフィルムに形成した。この際、粘着剤層及び中間層を形成する側の面にコロナ放電処理を施した。

#### 【0089】(5) 塗布液の調製

<調製例 1> 重合反応機に脱イオン水 1.35 重量部、重合開始剤として 4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド【大塚化学(株)製、商品名: A C V A】を 0.5 重量部、アクリル酸ブチル 7.4. 2.5 重量部、メタクリル酸メチル 1.3 重量部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル 9 重量部、メタクリル酸 2 重量部、アクリラミド 1 重量部、水溶性コモノマーとしてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(エチレンオキサイドの付加モル数の平均値: 約 2.0)の硫酸エステルのアンモニウム塩のベンゼン環に重合性の 1-プロペニル基を導入したもの【第一工業製薬(株)製、商品名: アクアロン H S - 2 0】0.75 重量部を添加し、攪拌下で 70 °Cにおいて 9 時間乳化重合を実施し、アクリル樹脂系水エマルションを得た。これを 1.4 重量% アンモニア水で中和し、固形分 4.0 重量% を含有するポリマーエマルション(主剤)を得た。得られたポリマーエマルション 1.00 重量部(ポリマー濃度: 4.0 重量%)を採取し、さらに 1.4 重量% アンモニア水を加えて pH 9.3 に調整した。次

し、さらに 1.4 重量% アンモニア水を加えて pH 9.3 に調整した。次いで、アジリジン系架橋剤【(株)日本触媒製、商品名: ケミタイト P Z - 3 3】2.5 重量部、及びジエチレングリコールモノブチルエーテル 5 重量部を添加して塗布液を得た。

【0090】<調製例 2> アクリル酸-2-エチルヘキシル 2.1 重量部、アクリル酸エチル 4.8 重量部、アクリル酸メチル 2.1 重量部、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル 9 重量部、及び重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 0.5 重量部を混合し、トルエン 5.5 重量部、酢酸エチル 5.0 重量部が入った窒素置換フラスコ中に攪拌しながら 80 °C で 5 時間かけて滴下し、さらに 5 時間攪拌して反応させ、アクリル酸エステル共重合体溶液を得た。この溶液に、共重合体(固形分) 1.00 重量部に対してイソシアネート系架橋剤【三井武田ケミカル(株)製、商品名: オレスター P 4 9 - 7 5 S】0.2 重量部を添加して塗布液を得た。

【0091】<調製例 3> 調製例 1において、アジリジン系架橋剤の添加量を 1.0 重量部とした以外は、全て調製例 1 と同様にして塗布液を得た。

【0092】<調製例 4> 調製例 2において、イソシアネート系架橋剤の添加量を 0.4 重量部とした以外は、全て調製例 2 と同様にして塗布液を得た。

【0093】<調製例 5> 調製例 1において、アジリジン系架橋剤の代わりに、エポキシ系架橋剤【ナガセ化成工業(株)製、商品名: デナコール E X - 6 1 4】を使用し、添加量を 1.5 重量部とした以外は、全て調製例 1 と同様にして塗布液を得た。

【0094】<調製例 6> 調製例 1において、アジリジン系架橋剤の添加量を 4.0 重量部とした以外は、全て調製例 1 と同様にして塗布液を得た。

【0095】<調製例 7> 重合反応機に脱イオン水 1.35 重量部、重合開始剤として 4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド【大塚化学(株)製、商品名: A C V A】を 0.5 重量部、アクリル酸-2-エチルヘキシル 9.4 重量部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル 3 重量部、メタクリル酸 2 重量部、アクリラミド 1 重量部、ノルマルードデシルメルカプタン 0.1 重量部、水溶性コモノマーとしてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(エチレンオキサイドの付加モル数の平均値: 約 2.0)の硫酸エステルのアンモニウム塩のベンゼン環に重合性の 1-プロペニル基を導入したもの

【第一工業製薬(株)製、商品名: アクアロン H S - 2 0】0.75 重量部を添加し、攪拌下で 70 °Cにおいて 9 時間乳化重合を実施し、アクリル樹脂系水エマルションを得た。これを 1.4 重量% アンモニア水で中和し、固形分 4.0 重量% を含有するポリマーエマルション(主剤)を得た。得られたポリマーエマルション 1.00 重量部(ポリマー濃度: 4.0 重量%)を採取し、さらに 1.4 重量% アンモニア水を加えて pH 9.3 に調整した。次

いで、エポキシ系架橋剤〔ナガセ化成工業（株）製、商品名：デナコールEX-614〕0.5重量部、及びジエチレングリコールモノブチルエーテル5重量部を添加して、塗布液を得た。

【0096】<調製例8>調製例1において、アジリジン系架橋剤の添加量を1.6重量部とした以外は、全て調製例1と同様にして塗布液を得た。

【0097】<調製例9>調製例7において、エポキシ系架橋剤の添加量を2.0重量部とした以外は、全て調製例7と同様にして塗布液を得た。

【0098】<調製例10>調製例1において、アジリジン系架橋剤の添加量を6.0重量部とした以外は、全て調製例1と同様にして塗布液を得た。

【0099】<調製例11>調製例2において、イソシアネート系架橋剤の添加量を1.5重量部とした以外は、全て調製例2と同様にして塗布液を得た。

【0100】<調製例12>重合反応機に脱イオン水13.5重量部、重合開始剤として4,4'-アゾビス-4-シアノバリックアシッド〔大塚化学（株）製、商品名：ACVA〕を0.5重量部、アクリル酸ブチル5.25重量部、メタクリル酸メチル2.2重量部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル1.5重量部、メタクリル酸6重量部、アクリルアミド1重量部、水溶性コモノマーとしてポリオキシエレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイドの付加モル数の平均値；約20）の硫酸エステルのアンモニウム塩のベンゼン環に重合性の1-プロペニル基を導入したもの〔第一工業製薬（株）製：商品名：アクアロンHS-20〕0.75重量部を添加し、攪拌下で70℃において9時間乳化重合を実施し、アクリル樹脂系水エマルションを得た。これを14重量%アンモニア水で中和し、固体分4.0重量%を含有するポリマーエマルション（主剤）を得た。得られたポリマーエマルション100重量部（ポリマー濃度：4.0重量%）を採取し、さらに14重量%アンモニア水を加えてpH9.3に調整した。次いで、アジリジン系架橋剤〔（株）日本触媒製、商品名：ケミタイトPZ-33〕3.2重量部、及びジエチレングリコールモノブチルエーテル5重量部を添加して塗布液を得た。

#### 【0101】実施例1

粘着剤層（B）及び中間層（C）の積層は、まず、基材フィルムのコロナ放電処理が施された側の面に中間層（C）を積層し、次いで、粘着剤層（B）を得られた中間層（C）の基材フィルムと反対側の面に積層する、という手順で実施した。すなわち、片表面にシリコーン処理（離型処理）が施された厚み3.8μmのPETフィルム（剥離フィルム）の離型処理が施された側の面に、前記調製例2で得た塗布液をコンマコーナーにより塗布し、120℃で6分間乾燥し、厚み2.00μmの中間層（C）を得た。これに、前記の厚み1.20μmの基材フィルムのコロナ放電処理が施された側の面を、ドライラ

ミネーターにより貼り合せて押圧して、中間層（C）を基材フィルムのコロナ放電処理が施された側の面に転写させた。

【0102】次いで、前記調製例1で得た塗布液を、ロールコーナーを用いてポリプロピレンフィルム（剥離フィルム、厚み：5.0μm）に塗布し、120℃で2分間乾燥し、厚み1.0μmの粘着剤層（B）を得た。前記基材フィルムに積層された中間層（C）から、シリコーン処理PETフィルム（剥離フィルム）を剥離し、露出された中間層（C）の表面に粘着剤層（B）を貼り合せて押圧して、粘着剤層（B）を、中間層（C）の基材フィルムと反対側の面に転写、積層した。積層後、60℃において48時間加熱した後、室温まで冷却することにより、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。

【0103】粘着剤層（B）及び中間層（C）の貯蔵弾性率G'を前述の方法に従って測定したところ、粘着剤層（B）のG'25℃は0.7MPa、G'minは0.3MPa（100℃）であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25℃/G'minは2.3であった。中間層（C）の50℃における貯蔵弾性率G'（MPa）は0.03MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は3.75N/25mmであった。

【0104】得られた粘着フィルムを用いて、平均高さ120μm（120±15μm）の半田バンプ（ボール状）電極が250μmピッチの格子状配置で1チップあたり1369個（37個×37個=1369個）設けられた半導体シリコンウエハ（直径：200mm、厚み：725μm、チップ形状：10.0mm×10.0mmの正方形、ウエハの全面に渡ってチップパターンが形成されている）に対して、前記の実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れやディンプルが生じたウエハは皆無であった。粘着フィルム剥離後のウエハ表面には、視認される糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表1に示す。

#### 【0105】実施例2

実施例1の中間層（C）の形成において、調製例2で得た塗布液の代わりに、調製例4で得た塗布液を用い、中間層（C）の厚みを1.50μmとし、粘着剤層（B）の形成において、調製例1で得た塗布液の代わりに、調製例3で得た塗布液を用い、粘着剤層（B）の厚みを3.0μmとした以外は、全て実施例1と同様にして半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。

【0106】粘着剤層（B）、中間層（C）の貯蔵弾性率G'を前述の方法に従って測定したところ、粘着剤層（B）のG'25℃は0.2MPa、G'minは0.09MPa（100℃）であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25℃/G'minは2.2であった。中間層（C）の50℃における貯蔵弾性率G'（MPa）は0.05MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は5.72N/25mmであった。

【0107】得られた粘着フィルムを用いて、実施例1の実用評価で用いたものと同様の半導体シリコンウエハ（直径：200mm、厚み：725μm、チップ形状：10.0mm×10.0mmの正方形、ウエハの全面に渡ってチップパターンが形成されている）に対して、前述した実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れやディンプルが生じたウエハは皆無であった。粘着フィルム剥離後のウエハ表面には、視認される糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表1に示す。

#### 【0108】実施例3

片表面にシリコーン処理（離型処理）が施された厚み38μmのPETフィルム（剥離フィルム）の離型処理が施された側の面上に、前述の調製例2で得た塗布液をコンマコーナーにより塗布し、120℃で4分間乾燥し、厚み60μmの中間層（C2）を得た。これに、前述の厚み120μmの基材フィルムのコロナ放電処理が施された側の面を、ドライラミネーターにより貼り合せて押圧して、中間層（C2）を基材フィルムのコロナ放電処理が施された側の面に転写させた。次いで、前述の調製例4で得た塗布液を、片表面にシリコーン処理（離型処理）が施された厚み38μmのPETフィルム（剥離フィルム）の離型処理が施された側の面上にコンマコーナーにより塗布し、120℃で4分間乾燥し、厚み60μmの中間層（C1）を得た。上記基材フィルムに積層された中間層（C2）から、シリコーン処理PETフィルムを剥離し、露出された中間層（C2）の表面に中間層（C1）を貼り合せて押圧して、中間層（C1）を、中間層（C2）の基材フィルムと反対側の面上に転写、積層した。さらに、前述の調製例5で得た塗布液を、ロールコーナーを用いてポリプロピレンフィルム（剥離フィルム、厚み：50μm）に塗布し、120℃で2分間乾燥し、厚み10μmの粘着剤層（B）を得た。前述の基材フィルムに中間層（C2）に次いで積層された中間層（C1）の表面から、シリコーン処理PETフィルム（剥離フィルム）を剥離し、露出された中間層（C1）の表面に粘着剤層（B）を貼り合せて押圧して、粘着剤層（B）を、中間層（C1）の中間層（C2）と反対側の面上に転写、積層した。積層後、60℃において48時間加熱した後、室温まで冷却することにより、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。

【0109】粘着剤層（B）、中間層（C1）、中間層（C2）の貯蔵弾性率G'を前述の方法に従って測定したところ、粘着剤層（B）のG'25℃は0.2MPa、G'minは0.1MPa(100℃)であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25℃/G'minは2.0であった。中間層（C1）の50℃における貯蔵弾性率G'（MPa）は0.05MPa、中間層（C2）の50℃における貯蔵弾性率G'（MPa）は0.03MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は4.61N/25mmであった。

【0110】得られた粘着フィルムを用いて、直径500～600μm、高さ70～80μmの不良回路識別マーク（インクドット）が、ウエハ上の全てのチップの中央部にピッチ10mm間隔で設けられた半導体シリコンウエハ（直径：200mm、厚み：725μm、チップ形状：1辺の長さが10mmの正方形）に対して、前述した実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れやディンプルが生じたウエハは皆無であった。粘着フィルム剥離後のウエハ表面には、視認される糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表1に示す。

#### 【0111】実施例4

ポリプロピレンフィルム（剥離フィルム、厚み：50μm）の片表面上に、前述の調製例7で得た塗布液をロールコーナーにより塗布し、120℃で4分間乾燥し、厚み40μmの中間層（C）を得た。これに、前述の基材フィルムのコロナ放電処理が施された側の面を、ドライラミネーターにより貼り合せて押圧して、中間層（C）を基材フィルムのコロナ放電処理が施された側の面上に転写させた。次いで、前述の調製例6で得た塗布液を、ロールコーナーを用いてポリプロピレンフィルム（剥離フィルム、厚み：50μm）に塗布し、120℃で2分間乾燥し、厚み10μmの粘着剤層（B）を得た。前述の基材フィルムに積層された中間層（C）から、ポリプロピレンフィルム（剥離フィルム）を剥離し、露出された中間層（C）の表面に粘着剤層（B）を貼り合せて押圧して、粘着剤層（B）を、中間層（C）の基材フィルムと反対側の面上に転写、積層した。積層後、60℃において48時間加熱した後、室温まで冷却することにより、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。

【0112】粘着剤層（B）、中間層（C）の貯蔵弾性率G'を前述の方法に従って測定したところ、粘着剤層（B）のG'25℃は1.0MPa、G'minは0.6MPa(100℃)であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25℃/G'minは1.7であった。中間層（C）の50℃における貯蔵弾性率G'（MPa）は0.02MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は2.25N/25mmであった。

【0113】得られた粘着フィルムを用いて、平均高さ23μm(23±3μm)、サイズ45μm×45μmの金パンプ（方形状）電極が、各々のチップの外縁部に70μmピッチのペリフェラル配置で1チップあたり328個設けられた半導体シリコンウエハ（直径：200mm、厚み：725μm、チップ形状：2.5mm×10.0mmの長方形、ウエハの全面に渡ってチップパターンが形成されている）に対して、前述した実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れやディンプルが生じたウエハは皆無であった。粘着フィルム剥離後のウエハ表面には、視認される糊残りによ

る汚染は発見されなかった。結果を表1に示す。

#### 【0114】実施例5

実施例4の中間層(C)の形成において、調製例7で得た塗布液の代わりに、調製例9で得た塗布液を用い、粘着剤層(B)の形成において、調製例6で得た塗布液の代わりに、調製例8で得た塗布液を用いた以外は、全て実施例4と同様にして、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。粘着剤層(B)、中間層(C)の貯蔵弾性率G'を前述の方法に従って測定したところ、粘着剤層(B)のG'25℃は0.5MPa、G'minは0.2MPa(100℃)であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25℃/G'minは2.5であった。中間層(C)の50℃における貯蔵弾性率G'(MPa)は0.04MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は2.16N/25mmであった。得られた粘着フィルムを用いて、実施例4と同様にして実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れやディンプルが生じたウエハは皆無であった。粘着フィルム剥離後のウエハ裏面には、視認される糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表2に示す。

#### 【0115】実施例6

実施例1の粘着剤層(B)の形成において、粘着剤層(B)の厚みを30μmとした以外は、全て実施例1と同様にして半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。粘着剤層(B)、中間層(C)の貯蔵弾性率G'を前述の方法に従って測定したところ、粘着剤層(B)のG'25℃は0.7MPa、G'minは0.3MPa(100℃)であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25℃/G'minは2.3であった。中間層(C)の50℃における貯蔵弾性率G'(MPa)は0.03MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は3.89N/25mmであった。得られた粘着フィルムを用いて、実施例1と同様にして実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れが生じたウエハは皆無であった。10枚中2枚のウエハの裏面にディンプルが発見されたが、ディンプルの深さを測定したところいずれも2.0μm未満(実測したディンプル深さは1.7μm)であったため合格とした。粘着フィルム剥離後のウエハ裏面には、視認される糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表2に示す。

#### 【0116】実施例7

実施例1の粘着剤層(B)の形成において、調製例1で得た塗布液の代わりに、調製例10で得た塗布液を用いた以外は、全て実施例1と同様にして半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。粘着剤層(B)、中間層(C)の貯蔵弾性率G'を前述の方法に従って測定したところ、粘着剤層(B)のG'25℃は2.2MPa、G'minは2.0MPa(100℃)であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25℃/G'minは1.1であった。中間層(C)の50℃における貯蔵弾

性率G'(MPa)は0.03MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は1.12N/25mmであった。得られた粘着フィルムを用いて、実施例1と同様にして実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れが生じたウエハは皆無であった。10枚中3枚のウエハの裏面にディンプルが発見されたが、ディンプルの深さを測定したところいずれも2.0μm未満(実測したディンプル深さは1.8μm)であったため、合格とした。粘着フィルム剥離後のウエハ裏面には、視認される糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表2に示す。

#### 【0117】比較例1

実施例1の粘着剤層(B)の形成において、調製例1で得た塗布液の代わりに、調製例7で得た塗布液を用いた以外は、全て実施例1と同様にして半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。粘着剤層(B)及び中間層(C)の貯蔵弾性率G'を前述の方法に従って測定したところ、粘着剤層(B)のG'25℃は0.1MPa、G'minは0.02MPa(100℃)であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25℃/G'minは5.0であった。中間層(C)の50℃における貯蔵弾性率G'(MPa)は0.03MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は6.45N/25mmであった。得られた粘着フィルムを用いて、実施例1の実用評価で用いたものと同様の半導体シリコンウエハに対して前述した実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れやディンプルが生じたウエハは皆無であった。しかしながら、粘着フィルム剥離後のウエハ表面の光学顕微鏡観察において、全チップ数に対して8.7%のチップに糊残りによる汚染が観察された。結果を表3に示す。

#### 【0118】比較例2

実施例1の中間層(C)の形成において、調製例2で得た塗布液の代わりに、調製例11で得た塗布液を用いた以外は、全て実施例1と同様にして半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。粘着剤層(B)及び中間層(C)の貯蔵弾性率G'を前述の方法に従って測定したところ、粘着剤層(B)のG'25℃は0.7MPa、G'minは0.3MPa(100℃)であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25℃/G'minは2.3であった。中間層(C)の50℃における貯蔵弾性率G'(MPa)は0.09MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は3.21N/25mmであった。得られた粘着フィルムを用いて、実施例1の実用評価で用いたものと同様の半導体シリコンウエハに対して前述した実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れが生じたウエハは皆無であったが、評価した10枚中全てのウエハの裏面にディンプルが発見され、ディンプルの深さを測定したところ、10枚のウエハ全てについて深さ2.0μm以上のディンプ

ルが観察され不合格と判定した。粘着フィルム剥離後のウエハ表面には、視認される糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表3に示す。

#### 【0119】比較例3

実施例1の中間層(C)の形成において、中間層(C)の厚みを4.0 μmとし、粘着剤層(B)の形成において、粘着剤層(B)の厚みを2.0 μmとした以外は、全て実施例1と同様にして半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。粘着剤層(B)のG'25°Cは0.7 MPa、G'minは0.3 MPa(100°C)であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25°C/G'minは2.3であった。中間層(C)の50°Cにおける貯蔵弾性率G'(MPa)は0.03 MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は2.28 N/25 mmであった。得られた粘着フィルムを用いて、実施例3の実用評価で用いたものと同様の半導体シリコンウエハに対して前述した実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れが生じたウエハは皆無であった。評価した10枚中5枚のウエハの裏面にディンプルが発見され、ディンプルの深さを測定したところ、測定した5枚のウエハ全てについて深さ2.0 μm以上のディンプルが観察されたため不合格と判定した。粘着フィルム剥離後のウエハ表面には、視認される糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表3に示す。

#### 【0120】比較例4

ポリプロピレンフィルム(剥離フィルム、厚み：5.0 μm)の片面に、前述の調製例7で得た塗布液をロールコーティングにより塗布し、120°Cで4分間乾燥し、厚み4.0 μmの中間層(C)を得た。これに、前述の基材フィルムのコロナ放電処理が施された側の面を、ドライアミネーターにより貼り合せて押圧して、中間層(C)を基材フィルムのコロナ放電処理が施された側の面に転写させた。次いで、前述の調製例4で得た塗布液を、片面にシリコーン処理(離型処理)が施された厚み3.8 μmのPETフィルム(剥離フィルム)の離型処理が施された側の面に、コンマコーティングを用いて塗布し、120°Cで2分間乾燥して、厚み1.0 μmの粘着剤層(B)を得た。前記基材フィルムに積層された中間層(C)から、ポリプロピレンフィルム(剥離フィルム)を剥離し、露出された中間層(C)の表面に粘着剤層(B)を貼り合せて押圧して、粘着剤層(B)を、中間層(C)の基材フィルムと反対側の面に転写、積層した。積層後、60°Cにおいて4.8時間加熱した後、室温まで冷却することにより、半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。粘着剤層(B)及び中間層(C)の貯蔵弾性率G'を前述の方法に従って測定したところ、粘着剤層(B)のG'25°Cは0.2 MPa、G'minは0.05 MPa(100°C)であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25°C/G'minは4.0であった。中間層(C)の50°Cにおける貯蔵弾性率G'(MPa)

a)は0.02 MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は3.96 N/25 mmであった。得られた粘着フィルムを用いて、実施例4の実用評価で用いたものと同様の半導体シリコンウエハに対して前述した実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れやディンプルが生じたウエハは皆無であった。しかしながら、粘着フィルム剥離後のウエハ表面の光学顕微鏡観察において、全チップ数に対して2.2%のチップに糊残りによる汚染が観察された。結果を表3に示す。

#### 【0121】比較例5

実施例4の中間層(C)の形成において、調製例7で得た塗布液の代わりに、調製例9で得た塗布液を用い、中間層(C)の厚みを2.5 μmとし、粘着剤層(B)の形成において、調製例6で得た塗布液の代わりに、調製例10で得た塗布液を用いた以外は、全て実施例4と同様にして半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。粘着剤層(B)及び中間層(C)の貯蔵弾性率G'を前述の方法に従って測定したところ、粘着剤層(B)のG'25°Cは2.2 MPa、G'minは2.0 MPa(100°C)であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25°C/G'minは1.1であった。中間層(C)の50°Cにおける貯蔵弾性率G'(MPa)は0.04 MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は1.09 N/25 mmであった。得られた粘着フィルムを用いて、実施例4の実用評価で用いたものと同様の半導体シリコンウエハに対して前述した実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れが生じたウエハは皆無であったが、評価した10枚中3枚のウエハの裏面にディンプルが発見され、ディンプルの深さを測定したところ、3枚のウエハ全てについて深さ2.0 μm以上のディンプルが観察され不合格と判定した。粘着フィルム剥離後のウエハ表面には、視認される糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表3に示す。

#### 【0122】比較例6

実施例4の粘着剤層(B)の形成において、調製例6で得た塗布液の代わりに、調製例12で得た塗布液を用いた以外は、全て実施例4と同様にして半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを得た。粘着剤層(B)及び中間層(C)の貯蔵弾性率G'を前述の方法に従って測定したところ、粘着剤層(B)のG'25°Cは9.0 MPa、G'minは8.0 MPa(100°C)であり、これらを用いて計算した貯蔵弾性率比G'25°C/G'minは1.1であった。中間層(C)の50°Cにおける貯蔵弾性率G'(MPa)は0.02 MPaであった。なお、この粘着フィルムの粘着力は0.48 N/25 mmであった。実施例4の実用評価で用いたものと同様の半導体シリコンウエハに対して前述した実用評価を行った。研削加工後のウエハ裏面を観察したところ、割れが生じた

ウエハは皆無であった。評価した10枚中、全てのウエハの裏面にディンプルが発見された。ディンプルの深さを測定したところ、10枚中2枚については $2.0 \mu\text{m}$ 未満（実測したディンプル深さは $1.8 \mu\text{m}$ ）であったため合格とした。しかし、残りの8枚については深さ $2.0 \mu\text{m}$ 以上のディンプルが観察されたため不合格と

した。粘着フィルム剥離後のウエハ表面には、視認される糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表3に示す。

## 【0123】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
粘着剤層 (B)	$G'_{25^\circ\text{C}}$ (MPa) [注1]	0.7	0.2	0.2	1.0
	$G'_{\min}$ (MPa) [注2]	0.3	0.09	0.1	0.6
	$G'_{25^\circ\text{C}}/G'_{\min}$	2.3	2.2	2.0	1.7
	厚み $t_b$ ( $\mu\text{m}$ )	10	30	10	10
	$G'_{\min} \times t_b$ (MPa · $\mu\text{m}$ )	3.0	2.7	1.0	6.0
	$G'$ (MPa) [注3]	0.03	0.05	0.05	0.02
中間層 (C1)	厚み ( $\mu\text{m}$ )	200	150	60	40
	$G'$ (MPa) [注3]	—	—	0.03	—
中間層 (C2)	厚み ( $\mu\text{m}$ )	—	—	60	—
	$3t_b$ ( $\mu\text{m}$ )	30	90	30	30
粘着力 (N/2.5mm)	$t_c$ ( $\mu\text{m}$ )	200	150	120	40
	粘着力 (N/2.5mm)	3.75	5.72	4.61	2.26
実用評価	ウエハ表面 上の突起状 物の詳細	種類	半田バンブ電極 (ポール状)	半田バンブ電極 (ポール状)	不良回路識別 マーク
		高さ $h_a$ ( $\mu\text{m}$ )	120±15	120±15	70~80
		ピッチ ( $\mu\text{m}$ )	250	250	10000
		個数/1チップ	1369	1369	1
		チップ形状	10×10mm	10×10mm	10×10mm
		研削中のウエハ割れ	無し	無し	無し
	研削後の裏面ディンプル	無し	無し	無し	無し
		(全ウエハ合格)	(全ウエハ合格)	(全ウエハ合格)	(全ウエハ合格)
	汚染発生率 $C_r$ (%)	0	0	0	0

## 【0124】

【表2】

		実施例5	実施例6	実施例7
粘着剤層 (B)	$G'_{25^\circ\text{C}}$ (MPa) [注1]	0.5	0.7	2.2
	$G'_{\min}$ (MPa) [注2]	0.2	0.3	2.0
	$G'_{25^\circ\text{C}}/G'_{\min}$	2.5	2.3	1.1
	厚み $t_b$ ( $\mu\text{m}$ )	10	30	10
	$G'_{\min} \times t_b$ (MPa · $\mu\text{m}$ )	2.0	9.0	20
	$G'$ (MPa) [注3]	0.04	0.03	0.03
中間層 (C1)	厚み ( $\mu\text{m}$ )	40	200	200
	$G'$ (MPa) [注3]	—	—	—
中間層 (C2)	厚み ( $\mu\text{m}$ )	—	—	—
	$3t_b$ ( $\mu\text{m}$ )	30	90	30
粘着力 (N/2.5mm)	$t_c$ ( $\mu\text{m}$ )	40	200	200
	粘着力 (N/2.5mm)	2.16	3.89	1.12
実用評価	ウエハ表面 上の突起状 物の詳細	種類	金パンブ電極 (方形状)	半田バンブ電極 (ポール状)
		高さ $h_a$ ( $\mu\text{m}$ )	23±3	120±15
		ピッチ ( $\mu\text{m}$ )	70	250
		個数/1チップ	328	1369
		チップ形状	2.5×10mm	10×10mm
		研削中のウエハ割れ	無し	無し
	研削後の裏面ディンプル	無し	最大 $1.7 \mu\text{m}$ (全ウエハ合格)	最大 $1.8 \mu\text{m}$ (全ウエハ合格)
		(全ウエハ合格)	(全ウエハ合格)	(全ウエハ合格)
	汚染発生率 $C_r$ (%)	0	0	0

## 【0125】

【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
粘着剤層 (B)	$G'_{\text{ext}} (\text{MPa})$ [注1]	0. 1	0. 7	0. 7	0. 2	2. 2
	$G'_{\text{min}} (\text{MPa})$ [注2]	0. 02	0. 3	0. 3	0. 05	2. 0
	$G'_{\text{ext}} / G'_{\text{min}}$	5. 0	2. 3	2. 3	4. 0	1. 1
	厚み $t_b$ ( $\mu\text{m}$ )	10	10	20	10	10
	$G'_{\text{min}} \times t_b$ ( $\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ )	0. 2	3. 0	6. 0	0. 5	20
	$G' (\text{MPa})$ [注3]	0. 03	0. 09	0. 03	0. 02	0. 04
中間層 (C1)	厚み ( $\mu\text{m}$ )	200	200	40	40	25
中間層 (C2)	$G' (\text{MPa})$ [注3]	—	—	—	—	—
	厚み ( $\mu\text{m}$ )	—	—	—	—	—
	$3t_b$ ( $\mu\text{m}$ )	30	30	60	30	30
	$t_c$ ( $\mu\text{m}$ )	200	200	40	40	25
	粘着力 (N/25mm)	6. 45	3. 21	2. 28	3. 86	1. 09
実用評価	種類	半田バンプ電極 (ボール状)	半田バンプ電極 (ボール状)	不良回路識別 マーク	金バンプ電極 (方形状)	金バンプ電極 (方形状)
	高さ $h_a$ ( $\mu\text{m}$ )	120±15	120±15	70~80	23±3	23±3
	ピッチ ( $\mu\text{m}$ )	250	250	10000	70	70
	個数/1チップ	1369	1369	1	328	328
	チップ形状	10×10mm	10×10mm	10×10mm	2. 5×10mm	2. 5×10mm
	研削中のウエハ割れ	無し	無し	無し	無し	無し
	研削後の裏面ディンプル (全ウエハ合格)	無し	全ウエハ不合格	10枚中 6枚不合格	無し (全ウエハ合格)	10枚中 3枚不合格
	汚染発生率 $C_r$ (%)	8. 7	0	0	2. 2	0

【0126】<表1～3の記載の説明>注1：25℃における貯蔵弾性率 (MPa)、注2：50～100℃における貯蔵弾性率の最小値 (MPa)、注3：50℃における貯蔵弾性率 (MPa)。

### 【0127】

【発明の効果】本発明に係わる半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを用いることにより、半導体ウエハ表面にバンプ電極、不良回路識別マーク等の高さが10～20

0  $\mu\text{m}$ の突起状物などが存在した場合であっても、半導体ウエハ表面への優れた密着性が達成され、ウエハ裏面を研削する際にウエハを破損したり、ディンプルが発生することを防止できる。また、半導体ウエハの裏面研削が終了した後、粘着フィルムを剥離した後のウエハ表面に糊残りが起こらず、優れた非汚染性を同時に達成することが可能である。

### フロントページの続き

(72)発明者 片岡 真

愛知県名古屋市南区丹後通2-1 三井化  
学株式会社内

(72)発明者 才本 芳久

愛知県名古屋市南区丹後通2-1 三井化  
学株式会社内

(72)発明者 早川 慎一

愛知県名古屋市南区丹後通2-1 三井化  
学株式会社内

F ターム(参考) 4J004 AA04 AA05 AA10 AA11 AA13  
AA14 AA17 AB04 CA02 CA03  
CA04 CA05 CA06 CC02 CC03  
CD02 FA04 FA05 FA08  
4J040 CA001 CA011 DF001 DF041  
DF051 EF181 EK031 GA05  
GA07 GA11 GA13 GA20 JA09  
JB09 LA06 MB03 NA19 NA20  
PA23